

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017097

International filing date: 17 November 2004 (17.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-031087
Filing date: 06 February 2004 (06.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

22.11.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 6 日
Date of Application:

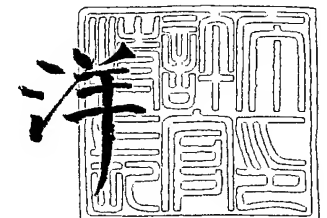
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 3 1 0 8 7
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 0 3 1 0 8 7]

出 願 人 株式会社村田製作所
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 32-0904
【提出日】 平成16年 2月 6日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C04B 35/495
H01B 3/12
【発明者】
 【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号 株式会社村田製作所内
 【氏名】 小木曾 美文
【特許出願人】
 【識別番号】 000006231
 【氏名又は名称】 株式会社村田製作所
 【代表者】 村田 泰隆
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005304
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

一般式 $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ca}_y)_2\text{Ag}_{1-d}\text{Nb}_5\text{O}_{15-d/2}$ で表され、タングステンブロンズ構造を有する主成分を含有し、

前記 x 、 y および d が各々

$$0.1 \leq x + y \leq 0.8,$$

$$0 \leq d \leq 0.6$$

であることを特徴とする強誘電体磁器組成物。

【請求項 2】

Mn 酸化物および Si 酸化物を副成分として含有し、

前記酸化物を一般式 $a\text{MnO}_2 + b\text{SiO}_2$ (ただし a 、 b は前記主成分 100 重量部に対する各重量部を示す。) で表したとき、

前記 a および b が

$$a + b \leq 5,$$

であることを特徴とする、請求項 1 に記載の強誘電体磁器組成物。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 のいずれかの強誘電体磁器組成物を用いた圧電電歪セラミック素子または非線形光学素子。

【書類名】明細書

【発明の名称】強誘電体磁器組成物およびそれを用いた強誘電体応用素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、強誘電体磁器組成物およびそれを用いた強誘電体応用素子に関し、特にたとえば、セラミックフィルタ、セラミック発振子およびアクチュエータに代表される圧電電歪セラミック素子の材料、または電気光学効果素子（ポッケルスセル）、光高調波発生素子および四光波混合素子（フォトリフラクティブ素子）に代表される非線形光学素子の材料として有用な強誘電体磁器組成物およびそれを用いた強誘電体応用素子に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、圧電素子には、チタン酸ジルコン酸鉛（ $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$ ）、または、チタン酸鉛（ $PbTiO_3$ ）を主成分とする強誘電体磁器組成物が広く用いられている。また、非特許文献1などには、 $(Ba, Sr)_2NaNb_5O_{15}$ が、あるいは非特許文献2には $Ba_2AgNb_5O_{15}$ が報告されている。

【非特許文献1】J. Am. Ceram. Soc., 52 (1976) 276

【非特許文献2】J. J. Appl. Phys., 13 (1974) 1291

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、チタン酸ジルコン酸鉛、または、チタン酸鉛を主成分とする圧電磁器組成物は、有害なPbが含まれているため、製造時あるいは廃棄時にその対策のためのコストがかかる。

【0004】

また、 $(Ba, Sr)_2NaNb_5O_{15}$ は、原料のNa化合物が水溶性であるため水中で原料を混合し、その後混合されたスラリーを乾燥するという簡便な工程を採用することができないという問題点がある。さらに長期間の使用のうちに結晶中のNaイオンが拡散・マイグレーションによって粒界や電極との界面に偏析し、磁器が吸湿崩壊することが懸念される。

【0005】

また、 $Ba_2AgNb_5O_{15}$ は、焼結が困難なため広く実用に供されるに至っていない。

【0006】

本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、有害物であるPbを含まず、水溶性のアルカリイオンを含まず、焼結性の良好な強誘電体磁器組成物およびそれを用いた圧電セラミック素子、電歪セラミック素子、さらには、電気光学効果素子、光高調波発生素子等の非線形光学素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

この発明に係わる強誘電体磁器組成物は、上述した技術的課題を解決するため、一般式 $(Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)_2Ag_{1-d}Nb_5O_{15-d/2}$ で表され、タングステンブロンズ構造を有する主成分を含有し、前記x、yおよびdが各々

$0.1 \leq x + y \leq 0.8$ 、 $d \leq 0.6$ であることを特徴とする。また、この発明に係わる強誘電体磁器組成物は、前記主成分に加えて一般式 $aMnO_2 + bSiO_2$ （ただしa、bは前記主成分100重量部に対する各重量部を示す。）で表される副成分を含有し、前記aおよびbが $a + b \leq 5$ であることを特徴とする。さらに、この発明に係わる強誘電体磁器組成物は、圧電セラミック素子あるいは電歪セラミック素子、さらには、電気光学効果素子、光高調波発生素子等の非線形光学素子への適用が可能である。

【発明の効果】

【0008】

本発明の強誘電体磁器組成物およびセラミック電子部品によれば、前記構成を備えてい

るため、有害物である Pb を含まず、水溶性のアルカリイオンを含まず、焼結性が良好であるというという効果が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

この発明に係わる強誘電体磁器組成物の一般式において、 $x + y < 0.1$ では、焼結体の結晶粒径が異常に成長し、結晶粒界あるいは結晶粒内に発生する応力が異常に大きくなることから、焼結体としての形状を保持できなくなるので好ましくない。 $x + y > 0.8$ では、強誘電性にかかわる転移温度が 60°C 以下と低くなるので好ましくない。さらに $x + y > 0.8$ では、Ag イオンが所定のサイトに入りにくく、Ag が揮発しやすくなり、結果として $d > 0.6$ となる。

【0010】

そこで、この発明では、 x および y の範囲を $0.1 \leq x + y \leq 0.8$ とし、 d の範囲を $d \leq 0.6$ とした。

【0011】

また、この発明においては、Mn 酸化物や Si 酸化物を主成分に対して添加することにより焼成温度を低下させることができる。なお、Mn 酸化物および Si 酸化物は前記主成分 100 重量部に対し、それぞれ MnO_2 換算、 SiO_2 換算して合計 5 重量部以下の範囲で含有することが添加しない時の特性を劣化させない点で好ましい。また、この発明に係わる強誘電体磁器組成物は、前記要件を満たす限り均一な固溶体であってもよいし、固溶体の混合物であってもよい。さらに、この発明に係わる強誘電体組成物は、多結晶体であってもよいし、単結晶体であってもよい。

【0012】

以下にこの発明に係わる強誘電体磁器組成物の特性を評価するために実施した実験例について説明する。

【0013】

この発明における強誘電体磁器組成物は、通常の強誘電体や、誘電体材料と同様に作製できる。たとえば、まず、 BaCO_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 Ag_2O 、 Nb_2O_5 を所定量調合し、純水中で、ジルコニアボールなどのメディアとともに 4～24 h 混合する。その際、より均一混合とするためにソルビタンエステルなどの分散剤を添加してもよい。その後、混合されたスラリーを乾燥させ、通常の電気炉により、酸化性雰囲気中、 800°C ～ 1150°C 、1～24 h 仮焼成する。この仮焼物を純水中にポリビニルアルコールなどのバインダーとともにメディアにより粉碎、混合し、これを乾燥させる。この乾燥粉末を一軸プレスにより円板試料を作製する。さらに試料を酸化性雰囲気中、 950°C ～ 1350°C 、3～10 h 焼成する。これらの作業によりこの発明の強誘電体磁器組成物からなる磁器を得ることができる。さらに、同様にして作製された磁器を原料として帯熔融法により、単結晶を得ることもできる。

【0014】

本発明にかかる強誘電体磁器組成物は圧電電歪セラミック素子または非線形光学素子に用いることができる。これら素子には公知の様々な形状のものがあるが、最も単純な構造のひとつとして図 1 に示すように平板状の強誘電体 11 の両面に電極 12a、12b を備えたものがある。

【0015】

以下に、この発明を実施例に基づいて説明する。

【実施例 1】

【0016】

まず、出発原料として BaCO_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 Ag_2O 、 Nb_2O_5 、 MnO_2 、 SiO_2 を準備した。次に、これらの原料粉末を、一般式 $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ca}_y)_2\text{Ag}_{1-d}\text{Nb}_5\text{O}_{15-d/2}$ で表される主成分と、一般式 $a\text{MnO}_2 + b\text{SiO}_2$ (ただし a 、 b は前記主成分 100 重量部に対する各重量部を示す。) で表される副成分とを含有し、前記 x 、 y 、 a および b が各々以下の表 1～表 2 に示す組成になるように配合した。ただし A

g_2O の配合量のみ前記一般式で $d = 0$ となるようにした。

【0017】

得られた配合物を純水中で混合した後、乾燥した。それから電気炉により、酸化性雰囲気中、 $1100^{\circ}\text{C} \sim 1150^{\circ}\text{C}$ 、10h 仮焼成した。仮焼物を粉碎し、粉末100重量部に対しポリビニルアルコールが5重量部となるように混合し、これを乾燥して得た粉末を一軸プレス（圧力1GPa）で直径12mm、厚み1mmに成形し、円盤状試料を得た。これらの試料を表1および表2に示す温度で、酸化性雰囲気中焼成した。この焼成工程において配合されたAgの一部が揮発し、一般式中のdが0より大きくなることもある。さらに、試料5の仮焼粉から作製した棒状焼成体を原料とし帯熔融法により単結晶を作製し、厚み1mmに切断した。その後、Agペーストを試料上下面に塗付し、 800°C にて焼き付けた。このようにして得た試料について比誘電率および転移温度を測定した。また組成を分析し、分析値から一般式中のdの値を求めた。それらの結果もそれぞれ表1、表2および表3に示す。表において、試料番号に「*」を付していないものは本発明の範囲内にある実施例に相当し、反対に試料番号に「*」を付したものは本発明の範囲外の比較例に相当している。表3には上述の単結晶の例を示した。

【0018】

【表 1】

試料 番号	x	y	仮焼温度 / °C	焼成温度 / °C	比誘電率	転移温度 / °C	残留分極 / $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	d
*1	0.0	0.0	1150	1350	430	420	0.97	0.19
2	0.1	0.0	1150	1300	642	360	1.05	0.09
3	0.0	0.1	1150	1250	387	350	1.01	0.15
4	0.2	0.0	1150	1300	531	320	1.10	0.00
5	0.1	0.1	1150	1250	544	312	0.94	0.00
6	0.0	0.2	1150	1250	521	322	1.07	0.01
7	0.3	0.0	1150	1300	639	237	1.16	0.04
8	0.2	0.1	1150	1200	652	242	0.98	0.03
9	0.1	0.2	1150	1150	494	266	0.88	0.14
10	0.0	0.3	1150	1200	457	281	1.14	0.15
11	0.4	0.0	1150	1300	629	187	1.22	0.00
12	0.3	0.1	1150	1250	653	193	1.15	0.02
13	0.1	0.3	1150	1200	652	225	0.93	0.06
14	0.0	0.4	1150	1200	647	237	1.18	0.28
15	0.5	0.0	1150	1300	602	155	1.29	0.07
16	0.4	0.1	1150	1250	626	157	1.18	0.10
17	0.3	0.2	1150	1200	625	171	0.95	0.03
18	0.1	0.4	1150	1150	671	203	1.08	0.12
19	0.0	0.5	1150	1150	659	196	1.24	0.22
20	0.6	0.0	1150	1250	933	125	1.28	0.14
21	0.5	0.1	1150	1200	875	131	1.08	0.10
22	0.3	0.3	1150	1200	765	142	0.96	0.43
23	0.1	0.5	1150	1150	632	146	1.16	0.42
24	0.0	0.6	1150	1200	565	146	1.29	0.48
25	0.7	0.0	1150	1250	1284	90	1.16	0.06
26	0.6	0.1	1150	1200	1221	91	0.94	0.24
27	0.4	0.3	1150	1200	1018	92	0.86	0.30
28	0.3	0.4	1150	1200	892	93	0.98	0.33
29	0.1	0.6	1150	1150	422	98	1.22	0.43
30	0.0	0.7	1150	1200	343	105	1.30	0.53
31	0.8	0.0	1150	1300	1195	65	1.07	0.14
32	0.7	0.1	1150	1300	1190	63	0.73	0.18
33	0.5	0.3	1150	1300	1182	62	0.72	0.28
34	0.3	0.5	1150	1150	372	67	0.94	0.44
35	0.1	0.7	1150	1150	183	74	1.09	0.57
36	0.0	0.8	1150	1150	190	95	1.10	0.59
*37	0.9	0.0	1150	1250	867	48	1.02	0.71
*38	0.7	0.2	1150	1300	245	23	0.37	0.80
*39	0.5	0.4	1150	1100	47	2	0.47	0.80
*40	0.3	0.6	1150	1100	63	22	0.71	0.92
*41	0.1	0.8	1150	1100	92	55	0.78	0.88
*42	0.0	0.9	1150	1100	115	55	0.80	0.77

【0019】

【表 2】

試料 番号	x	y	a	b	仮焼温度 / °C	焼成温度 / °C	比誘電率	転移温度 / °C	残留分極 / $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	d
43	0.1	0.0	5.0	0.0	1100	1200	640	361	0.98	0.04
44	0.0	0.1	0.0	5.0	1100	1150	380	353	0.92	0.04
45	0.2	0.0	0.5	0.0	1100	1200	582	326	1.01	0.04
46	0.1	0.1	0.5	1.0	1100	1150	566	314	0.92	0.03
47	0.1	0.1	2.5	2.5	1100	1150	552	308	0.90	0.02
*48	0.1	0.0	6.0	0.0	1100	1200	582	321	0.56	0.09
*49	0.0	0.1	0.0	6.0	1100	1150	277	345	0.64	0.14
*50	0.2	0.0	6.0	0.0	1100	1200	422	318	0.57	0.00
*51	0.1	0.1	3.0	3.0	1100	1150	285	304	0.45	0.02
*52	0.0	0.2	2.5	3.0	1100	1200	396	313	0.49	0.02

【0020】

【表 3】

試料 番号	x	y	比誘電率		残留分極 / $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$		転移温度 / °C	d
			(001)方向	(100)方向	(001)方向	(100)方向		
53	0.1	0.1	673.0	328.0	2.2	0.3	303	0.21

【0021】

表 1 からわかるように、 $x + y$ が 0.8 より大きく d が 0.6 より大きい試料番号 37 から 42 では、転移温度が室温近くまで低下している。 $x + y$ が 0.1 より小さい試料番号 1 については、辛うじて測定は可能であったが、試料は脆く、実際の使用には耐えられない。図 2 および図 3 に本発明の実験例における試料 1、13 表面の電子顕微鏡写真をそれぞれ示す。試料 13 は緻密な焼結体の様相を示しているのに対して、試料 1 は結晶が大きく成長し、クラックの生成がみられる。

【0022】

表 2 からわかるように、Mn 酸化物および Si 酸化物を主成分 100 重量部に対し、それぞれ MnO₂ 換算、SiO₂ 換算して合計 5 重量部以下の範囲で含有することにより、転移温度を大きく変えることなしに焼成温度を低下させることができ、焼結性の向上に伴い比誘電率も安定し、若干の上昇がみられる。しかしながら、Mn 酸化物および Si 酸化物の含有量の和（一般式中の a と b の和）が 5 より大きい試料番号 48 から 52 の試料では焼結性は向上しているものの、比誘電率および転移温度は低下する傾向にあるのに加えて残留分極（室温で 2 V/ μm 印加後）が小さくなり、強誘電体としての初期の特性を劣化させている。

【0023】

なお、上述した例では、Ba、Sr、Ca、Ag、Nb、Mn および Si の各々について、BaCO₃、SrCO₃、CaCO₃、Ag₂O、Nb₂O₅、MnO₂ および SiO₂ を原料として用いたが、それぞれ別の、たとえば、酸化物、水酸化物、炭酸塩あるいは有機塩のような他の化合物の状態で行うことも可能である。また、それらの混合などは純水中で行っているが、エチルアルコールなど一般の溶剤を用いて行うことを妨げるものではない。さらに、単結晶の作製方法として帯溶融法を用いたが、通常のチョクラルスキー法や LPE 法などを用いることも可能である。

【0024】

図 4 に本発明の実験例における試料 10、25、31 の X 線回折図を示す。いずれもタングステンブロンズ構造を示す。

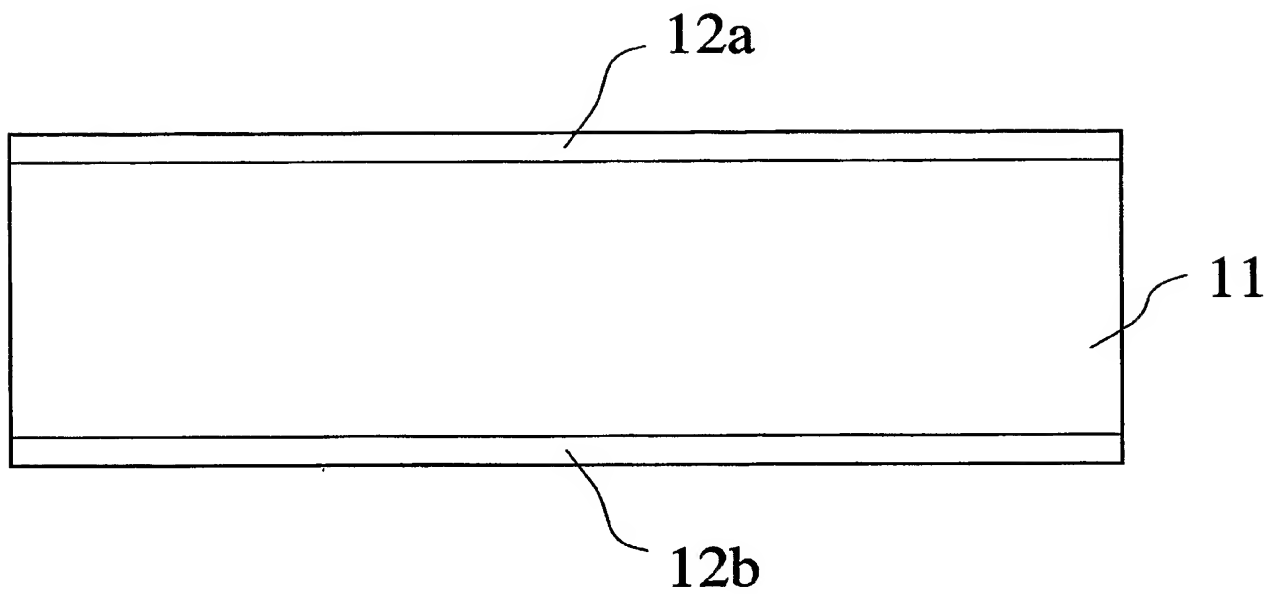
【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 5 】

- 【図 1】 強誘電体応用素子の一形態である。
- 【図 2】 試料 1 表面の電子顕微鏡写真である。
- 【図 3】 試料 1 3 表面の電子顕微鏡写真である。
- 【図 4】 試料 1 0、2 5、3 1 のX線回折図である。

【書類名】 図面

【図 1】

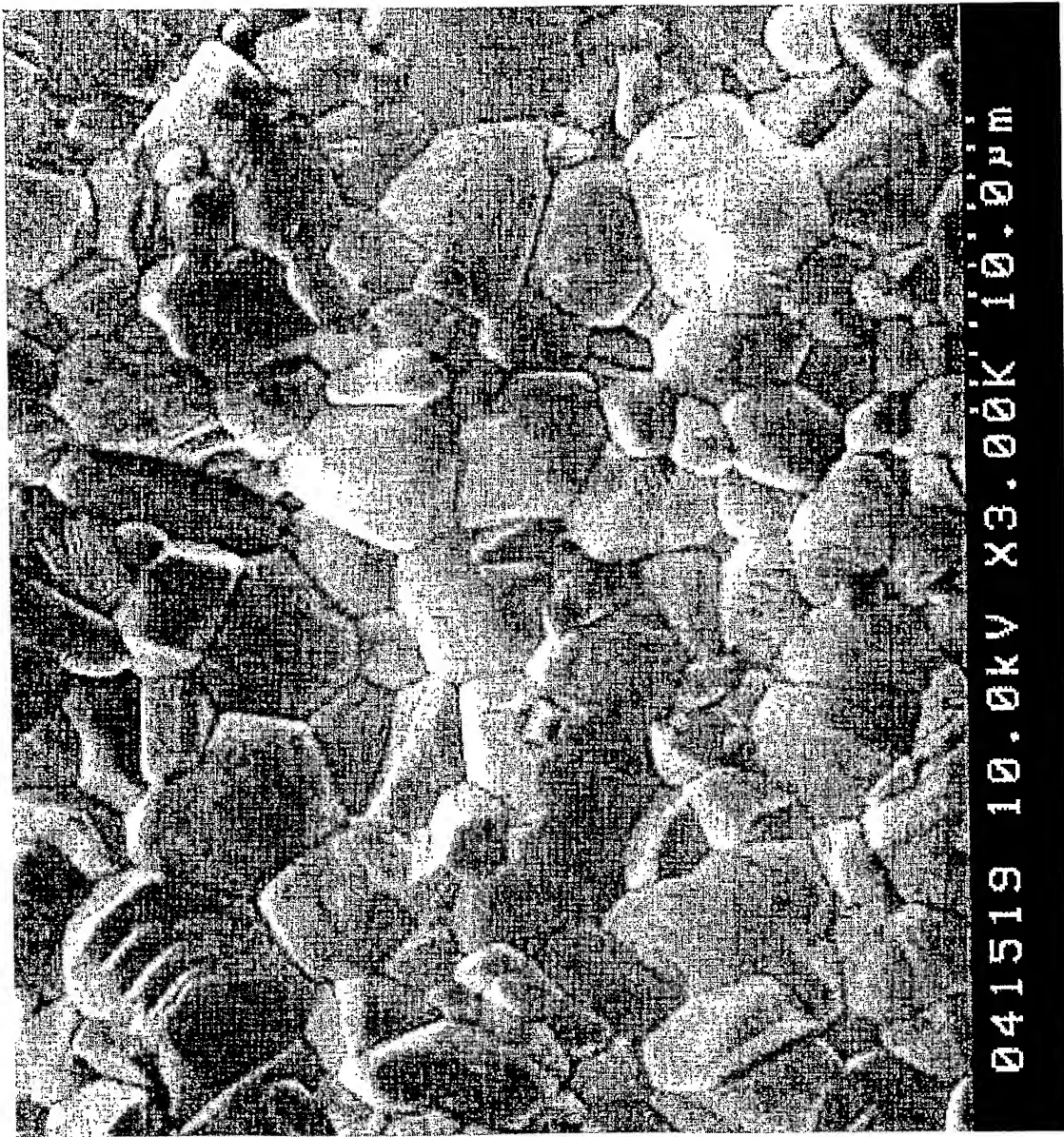


【図 2】



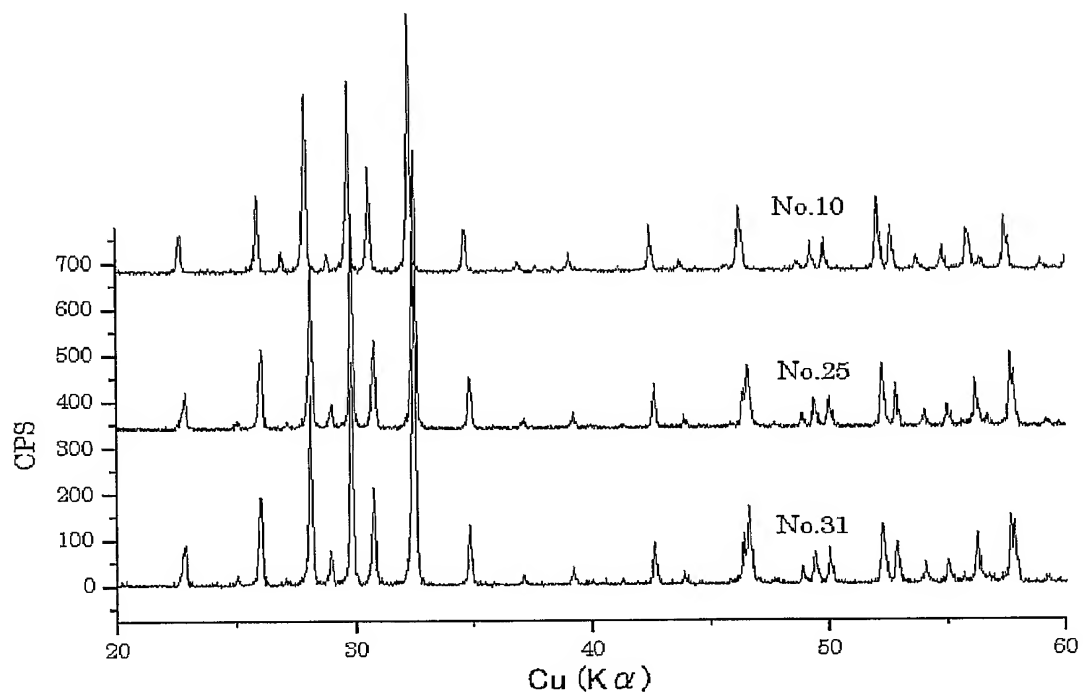
試料 1

【図 3】



試料 13

【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有毒な Pb を使用せず焼結性に優れた強誘電体磁器組成物を提供する。

【解決手段】 一般式 $(Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)_2Ag_{1-d}Nb_5O_{15-d/2}$ で表され、タングステンブロンズ構造を有する主成分と、一般式 $aMnO_2 + bSiO_2$ (ただし a、b は前記主成分 100 重量部に対する各重量部を示す。) で表される副成分を含有し、前記 x、y、a、b および d が各々 $0.1 \leq x + y \leq 0.8$ 、 $a \leq 5$ 、 $b \leq 5$ 、 $0 \leq d \leq 0.6$ である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 3 1 0 8 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 2 3 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
[変更理由] 新規登録
住 所 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号
氏 名 株式会社村田製作所
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 1 0 月 1 2 日
[変更理由] 住所変更
住 所 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 0 番 1 号
氏 名 株式会社村田製作所